



DEUTSCHES
PATENTAMT

Übersetzung der
europäischen Patentschrift

51 Int. Cl.⁸:
C 01 B 31/06

87 EP 0 574 587 B1

10 DE 692 12 820 T 2

21	Deutsches Aktenzeichen:	692 12 820.4
86	PCT-Aktenzeichen:	PCT/RU92/00225
86	Europäisches Aktenzeichen:	92 924 960.5
87	PCT-Veröffentlichungs-Nr.:	WO 93/13016
86	PCT-Anmeldetag:	3. 12. 92
87	Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung:	8. 7. 93
87	Erstveröffentlichung durch das EPA:	22. 12. 93
87	Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA:	14. 8. 96
47	Veröffentlichungstag im Patentblatt:	30. 1. 97

30 Unionspriorität: 32 33 31

25.12.91 SU 5016083

73 Patentinhaber:

Naučno-Proizvodstvennoe Ob»edinenie « ALTAJ»,
Bijsk, RU

74 Vertreter:

Serwe, K., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 54290 Trier

84 Benannte Vertragsstaaten:

BE, CH, DE, FR, GB, LI

72 Erfinder:

VERESCHAGIN, Alexandr Leonidovich, Biisk, 659322,
RU; PETROV, Evgeny Anatolievich, Biisk, 659302,
RU; SAKOVICH, Gennady Viktorovich, Biisk, 659322,
RU; KOMAROV, Vitaly Fedorovich, Biisk, 659322,
RU; KLIMOV, Anatoly Valentinovich, Biisk, 659302,
RU; KOZYREV, Nikolai Vladimirovich, Biisk, 659302,
RU

54 SYNTHETISCHEN DIAMANT ENTHALTENDES MATERIAL SOWIE VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patentamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 692 12 820 T 2

DE 692 12 820 T 2

Die Erfindung betrifft synthetisches Material, das die kubische...
Modifikation von Kohlenstoff enthält, welche die Eigenschaften eines
superharten Materials aufweist, sowie die Detonationssynthese von:
5. diamanthaltigem Einsatzgut mit anschließender Extraktion mittels chemischer
Verfahren.

Wenn bestimmte Explosivstoffe unter Bedingungen detonieren, die eine
Erhaltung der verdichteten Kohlenstoffprodukte der Explosion ermöglichen,
entstehen ultradisperse diamanthaltige Pulver, die besondere Eigenschaften
10 aufweisen, wie z. B. einen hohen Dispersionsgrad, das Vorhandensein von
Störungen der Kohlenstoffstruktur und eine aufgeschlossene aktive
Oberfläche. Diese Eigenschaften variieren innerhalb weiter Grenzen in
Abhängigkeit von den Bedingungen bei der Herstellung der diamanthaltigen
Materialien. Die besonderen Eigenschaften der diamanthaltigen Detonations-
15 materialien definieren die praktischen Anwendungsbereiche, wie z. B. in
Verbundstoffen und Beschichtungen, Schleifmittel- oder Schmier-
mittelzusammensetzungen und dergleichen.

Die Eigenschaften diamanthaltiger Materialien, die mit Hilfe von
Explosionsenergie gewonnen werden, sowie die Bedingungen ihrer Synthese und
20 der Abtrennung von Verunreinigungen sind dem Fachmann bekannt.

In einer Veröffentlichung (G.A. Adadurov u.a., "The Physics of Pulse
Pressures" (Physik der Impulsdrücke), 74,4 (1979) 44, Papers of All-Union
Science-Research Institute of Physical and Radio Engineering Measurements,
S. 157) werden die Eigenschaften des Produkts offenbart, das man bei der
25 Detonation eines Gemischs von RDX und einem Kohlenstoffmaterial (Ruß oder
Graphit) in einer Sprengkammer in inerter Atmosphäre erhält. Das gereinigte
Produkt ist ein Pulver mit einer mittleren Teilchengröße von 0,05 bis
5,0 μm , wobei die für die spezifischen Oberflächenwerte berechnete mittlere
Teilchengröße 0,04 bis 0,08 μm beträgt. Die spezifische Oberfläche beträgt
30 20 bis 42 m^2/g . Die pyknometrische Dichte beträgt 3,20 bis 3,40 g/cm^3 . Nach
der Phasenzusammensetzung ist das Produkt ein Gemisch aus Diamant von
kubischer Struktur (Gitterparameter $a = 0,357 \text{ nm}$) und einer hexagonalen
Modifikation (Lonsdalit). Die Größe des kohärenten Streubereichs (CSR) von
Kristalliten (d. h. der lineare Abstand zwischen benachbarten
35 Gitterstörungen) beträgt 10 bis 12 nm, und der Wert von Mikrostörungen
zweiter Art, die das Vorhandensein von Gitterstörungen kennzeichnen, liegt
innerhalb der Grenzen von 1 bis $2 \cdot 10^{-3}$. Nach dem Ausglühen bei 1073 K

5 betrug die Größe des kohärenten Streubereichs (CSR) 12 nm, und der Wert von Mikrostörungen zweiter Art verringerte sich auf $0,35 \cdot 10^{-3}$. Die Temperatur der beginnenden Graphitbildung liegt über 1073 K. Etwa ein Viertel der Oberfläche ist durch Carboxylgruppen besetzt. Bei Erhitzen im Vakuum verlieren Probekörper etwa 5% ihrer Masse durch Freisetzung von Sauerstoff-, Kohlenmonoxid- und Kohlendioxidmolekülen.

Die Eigenschaften des aus dem Kohlenstoff von Explosivstoffen gewonnenen Diamanten werden von K.V. Volkov und Mitautoren (The Physics of Combustion and Explosion (Physik der Verbrennung und Explosion) 26,3 (1990) 10 123) beschrieben. Die Synthese findet statt, wenn Sprengladungen in einer Sprengkammer unter einer Kohlendioxid-Atmosphäre und in einem Wassermantel zur Explosion gebracht werden. Die Teilchengröße des gewonnenen Diamanten beträgt 0,3 bis 0,06 nm, die Größe des kohärenten Streubereichs (CSR) beträgt 4 bis 6 nm, und die Teilchenform ist rund. Die pyknometrische 15 Dichte beträgt $3,2 \text{ g/cm}^3$. Das Produkt enthält etwa 90% Diamant, der Rest besteht aus adsorbierten Gasen. Das Produkt beginnt bei 623 K zu oxidieren. Nachdem der Diamant fünf Stunden lang bei 1173 K gehalten wird, beträgt sein Graphitbildungsgrad 10%.

Andere Versionen des Verfahrens (A.M. Staver u.a., The Physics of 20 Combustion and Explosion (Physik der Verbrennung und Explosion) 20,5 (1984) 100, und G.I. Savvakín u.a., Proceedings of the USSR Academy of Sciences 282,5 (1985)) basieren auf anderen oder den gleichen Explosivstoffen in verschiedenen Atmosphärenarten. Die in diesem Falle entstehenden Produkte weisen ähnliche Eigenschaften wie die von K.V. Volkov und Mitautoren 25 beschriebenen auf.

Zur Isolierung des diamanthaltigen Endprodukts wird ein Komplex chemischer Arbeitsgänge angewandt, die darauf abzielen, die in dem Material vorhandenen Verunreinigungen entweder aufzulösen oder in Gas umzuwandeln. Die Verunreinigungen sind in der Regel von zweierlei Art: nicht 30 kohlenstoffhaltige (Metalloxide, Salze usw.) und nicht diamantförmiger Kohlenstoff (Graphit, Ruß, amorpher Kohlenstoff).

Das diamanthaltige Material, das den technischen Eigenschaften des erfindungsgemäßen Materials am nächsten kommt, ist das in der GB-P-1154633 offenbarte Material.

35 Nach dieser Quelle wird das Material durch Stoßverdichtung von Graphit gewonnen. Das entstehende Primärprodukt der Synthese enthält in der

Regel weniger als 15% Diamant, bezogen auf die Gesamtmenge des Kohlenstoffs, und eine beträchtliche Menge anorganische Verunreinigungen.

Das gereinigte diamanthaltige Material besteht aus einzelnen Diamantteilchen mit einem mittleren Durchmesser von höchstens $0,1 \mu\text{m}$, einer
5 spezifischen Oberfläche von 40 bis $400 \text{ m}^2/\text{g}$, wobei 10 bis 30% der Oberfläche von Hydroxyl-, Carboxyl- und Carbonylgruppen gebildet werden. Die Diamantteilchen weisen keinen äußeren Kristallschnitt auf. Einzelne Diamantkristallite weisen eine breite Durchmesserstreuung auf: $7 \cdot 10^{-4}$ bis $1 \cdot 10^{-2} \mu\text{m}$ (7 bis 100 Å). Das Material enthält 87 bis 92 Masse-%
10 Kohlenstoff; außerdem enthält es 0,1 bis 2,0% Wasserstoff, 0,1 bis 2,5% Stickstoff und bis zu 10% Sauerstoff.

Wenn das Material vier Stunden in einer inerten Atmosphäre auf 1123 bis 1273 K erhitzt wird, verliert es nicht mehr als 5% seiner Masse in Form von Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Wasser und Wasserstoff. Nach den
15 Ergebnissen der Röntgenanalyse enthält das Material nur Diamant, mögliche Graphitverunreinigungen betragen nicht mehr als 0,2%, anorganische Verunreinigungen betragen gleichfalls nicht mehr als 0,2%.

Das diamanthaltige Material weist Schleifmittel- und spezielle Adsorptionseigenschaften auf, die vermutlich eine Anwendung beim Polieren
20 harter Materialien, zur Verfestigung von Metallbeschichtungen wie auch in der Chromatographie ermöglichen.

Die Quellen, in denen die bekannten diamanthaltigen Materialien, die mit Hilfe der Energie der explosiven Zersetzung von Explosivstoffen synthetisiert werden, sowie die speziellen Verfahren zur Gewinnung dieser
25 Materialien offenbart werden, offenbaren somit nicht die technischen Lösungen des Problems, welche die Grundlage für die effektive, ökonomisch rationelle und ökologisch sichere Technologie der industriellen Produktion eines diamanthaltigen Materials mit der vorliegenden Kombination von Eigenschaften bilden.

30 Die Erfindung beruht auf dem Problem der Erzeugung eines diamanthaltigen Materials mit einer gegebenen Kombination von Eigenschaften, das infolgedessen eine universelle Beimischungsfähigkeit zu verschiedenen Verbundmaterialien und Beschichtungen aufweist und nach einem einfachen Verfahren gewonnen wird, das durch Sicherheit, Zuverlässigkeit
35 und verbesserte technische, ökonomische und ökologische Parameter gekennzeichnet ist, die es ermöglichen, auf der Grundlage des Verfahrens

eine großtechnische Produktion des erfindungsgemäßen diamanthaltigen Materials zu organisieren.

Die Erfindung schafft ein synthetischen Diamant enthaltendes Material, das aus Aggregaten von Teilchen von runder oder unregelmäßiger Form besteht, wobei der mittlere Durchmesser der Teilchen 0,1 μm nicht übersteigt, und wobei ein Teil der Materialoberfläche funktionelle Gruppen mit Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthält,

dadurch gekennzeichnet, daß das Material eine kubische Diamantphase und eine röntgenamorphe Phase enthält, die einer extrem fehlgeordneten und fehlstellengesättigten kubischen Diamantstruktur entspricht und insbesondere einen Bereich von Röntgenstrahlenablenkungen aufweist, die einem Wert von $d = 0,127 \text{ nm}$ entsprechen, wobei die beiden Phasen in den folgenden Gewichtsanteilen vorhanden sind:

	röntgenamorphe Phase	10 bis 30%
15	kubische Diamantphase	Rest,

wobei das Material die folgende Elementzusammensetzung aufweist:

	Kohlenstoff	75 bis 90 Gew.-%
	Stickstoff	1,0 bis 4,5 Gew.-%
	Wasserstoff	0,6 bis 1,5 Gew.-%
20	Sauerstoff	Rest:

wobei das Material einen Kristallgitterparameter von $0,3562 \pm 0,0004 \text{ nm}$ aufweist;

wobei das Material eine poröse Struktur mit einem spezifischen Porenvolumen von 0,6 bis 1,0 cm^3/g aufweist, wobei der Porendurchmesser im Bereich von 7,5 bis 12,5 nm liegt;

wobei 10 bis 20% der Materialoberfläche von Methylgruppen, Nitrilgruppen und zwei Arten von Hydroxylgruppen, die sich durch verschiedene chemische Verschiebungen unterscheiden, sowie von funktionellen Oxycarboxylgruppen der allgemeinen Formel $\text{O}=\text{R}$ gebildet werden, wobei R gleich $=\text{COH}$, $=\text{COOH}$, $=\text{CO}$, $=\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$ ist oder irgendwelche Kombinationen daraus darstellt; und

wobei 1 bis 2% der Materialoberfläche von Kohlenstoffatomen mit freien Bindungen besetzt sind.

Der Aschegehalt in dem Produkt (typischerweise 0,1 bis 5,0 Gew.-%) ist wegen der spezifischen Merkmale des Verfahrens zur Herstellung der

diamanthaltigen Substanz durch die Gegenwart anorganischer Verunreinigungen, sowie durch die Gegenwart von Eisen(III)-oxiden und -carbiden, Kupfer- und Nickelsalzen sowie von Calcium- und Siliciumverbindungen bedingt, was keineswegs ein Hindernis für die Verwendung des erfindungsgemäßen Materials in den obenerwähnten Anwendungsgebieten darstellt.

Das synthetischen Diamant enthaltende erfindungsgemäße Material kann durch Detonation eines kohlenstoffhaltigen Explosivstoffs mit negativer Sauerstoffbilanz in einem geschlossenen Raum in (gegenüber Kohlenstoff) inerten Gasen mit einem Sauerstoffgehalt von 0,1 bis 6,0 Vol.-% bei einer Temperatur von 303 bis 363 K in Gegenwart einer ultradispersen Kohlenstoffphase (Kohlenstoffkondensat) mit einer Konzentration von 0,01 bis 0,15 kg/m³ gewonnen werden.

Das gewonnene diamanthaltige Material ist ein hellgraues bis dunkelgraues Pulver mit einer mittleren Teilchengröße von 0,02 bis 0,1 µm, vorzugsweise von nicht mehr als 0,05 µm, bestimmt nach der Sedimentationsmethode. Die Teilchen weisen eine charakteristische poröse Struktur auf, die mittels Stickstoffadsorptions- und -desorptionsisothermen bei 77,5 K untersucht wurde. Die Proben wurden im Vakuum auf 300 K vorgewärmt.

Das spezifische Porenvolumen in den Teilchen des diamanthaltigen Materials beträgt 0,6 bis 1,0 cm³/g, überwiegend 0,7 bis 0,9 cm³/g. Die Größenverteilung der Poren ist in Fig. 1 dargestellt; der mittlere Porendurchmesser, berechnet nach dem Dollimore-Hill-Algorithmus, beträgt 7,5 bis 12,5 nm, überwiegend 8 bis 10 nm. Die spezifische Porenstruktur der Materialteilchen entsteht infolge der Synthesebedingungen.

Die mittels Brunauer-Emmet-Teller-Isothermen aus der thermischen Desorption von Argon bestimmte spezifische Oberfläche liegt im Bereich von 200 bis 450 m²/g.

Die Teilchengröße liegt innerhalb der Grenzen von 1 bis 10 nm, überwiegend von 4 bis 7 nm.

Elektronenmikroskopische Untersuchungen haben gezeigt, daß die Teilchenaggregate aus einzelnen Körnern von runder oder unregelmäßiger Form mit einem Durchmesser von 2 bis 20 nm bestehen. Auf der Teilchenoberfläche sind keine Kristallflächen festgestellt worden.

Die mittlere Größe kohärenter Streubereiche, die nach der Methode der vierten Momente aus dem Reflexionsprofil (220) berechnet wurde, betrug 2 bis 10 nm, überwiegend 4 bis 7 nm, was der aus Adsorptionsdaten ermittelten

Größe von Diamantteilchen nahekommmt. Daneben wurde der Wert von Mikroverzerrungen bzw. Mikrostörungen zweiter Art aus der Analyse der Profillinie (220) berechnet, die als $\Delta a/a$ gemessen wurde, wobei Δa die mittlere Abweichung des Kristallgitterparameters ist. Für die Proben des erfindungsgemäßen Materials beträgt dieser Wert 0,01, was um eine Größenordnung größer ist als bei anderen bekannten Formen von Detonationsdiamanten. Der Wert von Mikrospannungen in GPa wurde nach der Formel

$$\sigma = \Delta a/a \cdot E,$$

10 wobei E der Youngsche Modul von 1000 GPa ist.

Daraus folgt, daß die Teilchen durch einen Druck von 10 GPa verdichtet werden. Der Kristallgitterparameter des anspruchsgemäßen Materials wurde aus der Analyse der Reflexion (220) unter Anwendung von Cobalt-Strahlung berechnet. Dafür wurde die Lage des Schwerpunkts der Linie ermittelt. Es zeigte sich, daß der Kristallgitterparameter des erfindungsgemäßen Materials gleich $0,3562 \pm 0,0004$ nm ist, während er bei den übrigen Diamantvarietäten 0,3567 nm beträgt. Der festgestellte stark deformierte Zustand des Kristallgitters ist bis zur Temperatur der beginnenden Graphitbildung thermisch stabil, was vorher bei keinem mittels Explosionsenergie gewonnenen Diamanttyp beobachtet wurde. Dies ergibt sich daraus, daß die Oberflächenspannungskräfte der Teilchen wegen ihres ultradispersen Zustands das Kristallgitter komprimieren. Folglich ist das komprimierte oder verdichtete, stark deformierte Kristallgitter nur für das anspruchsgemäße diamanthaltige Material spezifisch und definiert unter anderem die einzigartige Kombination seiner Eigenschaften.

Nach dem Röntgendiagramm (Fig. 2) enthält das anspruchsgemäße Material die kubische Diamantphase und eine röntgenamorphe Phase (den Reflexionsbereich, der $d = 0,127$ nm entspricht). Der Anteil der amorphen Phase wurde durch die Intensitätsabnahme der Reflexion (220) des kubischen Diamanten gegenüber der Probe, die einen reinen kubischen Diamanten enthält, abgeschätzt. Der erhaltene Wert beträgt 10 bis 30 Masse-%.

Die Kombination aus kubischer und amorpher Diamantphase ist spezifisch für das erfindungsgemäße diamanthaltige Material und ist das Ergebnis seiner Clusterorganisation. Die röntgenamorphe Phase enthält kein Graphit. Dies wird durch Untersuchungen der Materialproben unter Anwendung der Methode der kernmagnetischen Resonanz und der Photoelektronenspektroskopie mit Röntgenstrahlanregung (ESCA-Methode) nachgewiesen. So ist im

NMR-Spektrum C13 (Fig. 3) nur eine Linie mit einer chemischen Verschiebung von -34,5 millionstel Teilen (ppm) vorhanden, die für die Diamantphase charakteristisch ist. Das Röntgenstrahl-Photoelektronenspektrum von Kohlenstoff im kohärenten Streubereich (CLS) weist die Absorptionsbande im Bereich von 286 eV auf, wobei nach dem Beschuß der Probe mit Argon-Ionen ihre Oberfläche auf einen Wert von 3,3 eV aufgeladen ist, was die dielektrischen Eigenschaften der Kohlenstoff-Oberflächenstrukturen belegt. In Gegenwart leitfähiger Kohlenstoffmodifikationen (Graphit) würde man die Aufladung der Oberfläche nicht beobachten.

- 10 Folglich kommt die amorphe Phase nach der Natur der chemischen Bindungen dem kubischen Diamanten nahe und ist eine extrem fehlgeordnete und fehlstellengesättigte Peripherie von Diamant-Clustern.

Das Vorhandensein der amorphen Phase definiert eine erhöhte Reaktivität des anspruchsgemäßen Materials im Vergleich zu anderen künstlichen Diamanten. Dies zeigt sich in den folgenden Reaktionen. So beträgt die Temperatur der beginnenden Oxidation des erfindungsgemäßen diamanthaltigen Materials in Luft, gemessen bei einer Erwärmungsgeschwindigkeit von zehn Grad/min, 703 bis 723 K, während sie für synthetische Diamanten 843 bis 923 K beträgt. Außerdem findet beim Erhitzen von Proben des anspruchsgemäßen Materials auf eine Temperatur von 443 bis 753 K in Kohlendioxid unter Atmosphärendruck eine Adsorption des Materials statt, wodurch eine Zunahme der Probenmasse um etwa 5% verursacht wird, was zuvor für keine der künstlichen Diamantformen beobachtet wurde.

Praktisch zeigt sich die erhöhte Aktivität des erfindungsgemäßen Materials in Verdichtungsprozessen. Insbesondere beim Heißpressen der Pulver aus dem vorliegenden Material erhält man feste Preßlinge von niedriger Porosität bei Temperaturen, die um 100 bis 500 Grad niedriger sind als beim Sintern anderer Diamantpulver. Nach den Daten von Röntgenanalysen fehlt der verdichteten Probe die amorphe Phase, und die Intensität von Reflexionen in dem kubischen Diamanten nimmt zu. Es scheint, daß gerade die amorphe Phase, die eine labile Struktur aufweist, das Aktivierungsmittel für das Sintern von Diamantkörnern unter vergleichsweise milden Bedingungen ist.

Die Kohlenstoffatome mit freien Bindungen, die auf der Oberfläche der Materialproben vorhanden sind, bedingen außerdem deren Affinität zu molekularem Stickstoff. Infolgedessen wird durch die Materialproben,

nachdem diese in Luft oder Stickstoff gehalten werden, Stickstoff unter Bildung von Nitrilgruppen chemisch adsorbiert.

Der ultradisperse Zustand des erfindungsgemäßen Materials trägt zu seinen Energiekennwerten bei. So beträgt seine aus der Verbrennungswärme bestimmte Bildungsenthalpie 2563 bis 2959 kJ/kg, während dieser Wert für
5 den Naturdiamanten gleich 209,16 kJ/kg ist. Dieser Energieinhalt wird durch den Beitrag der Oberflächenenergie des erfindungsgemäßen diamanthaltigen Materials bestimmt. Folglich ist für das anspruchsgemäße diamanthaltige Material eine hohe Energiesättigung typisch.

10 Im Unterschied zu den zitierten Veröffentlichungen zum Stand der Technik, die sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen (Carboxyl-, Hydroxyl-, Carbonyl- und andere Gruppen) offenbaren, welche direkt an die Oberflächenatome der Diamantkristallite gebunden sind, ist das erfindungsgemäße diamanthaltige Material, das eine inhomogene
15 Phasenzusammensetzung aufweist, durch eine spezifische Art der Oberflächenentspannung gekennzeichnet. In unserem Falle sind die sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen in der Regel Derivate von stärker verschiedenen Kohlenstoff-Oberflächenstrukturen, einschließlich aliphatischer, alicyclischer und aromatischer Strukturen.

20 Die qualitative und quantitative Zusammensetzung der funktionellen Oberflächengruppen wurde mit Hilfe verschiedener Analyseverfahren bestimmt.

Bei der Untersuchung der bei der Thermodesorption des anspruchsgemäßen Materials entwickelten Gase wurde die Freisetzung von Kohlenoxiden, Wasserstoff, Cyanwasserstoff und Methan beobachtet. Aufgrund
25 dieser Daten wurde berechnet, daß die Menge der Oberflächen-Kohlenstoffatome mindestens 2% der Gesamtzahl ausmacht. Bei der Untersuchung des IR-Absorptionsspektrums von Proben zeigte sich, daß die Absorptionsbanden für Carbonylgruppen $=CO$, Carboxylgruppen $=COOH$, Hydroxylgruppen $-OH$ und Methylgruppen $-CH_3$ charakteristisch waren. Bei der
30 Analyse des protonenmagnetischen Resonanzspektrums zeigte sich, daß zwei Varietäten von Hydroxylgruppen beobachtet wurden, die sich im Wert der chemischen Verschiebung unterscheiden. Es wird angenommen, daß eine dieser Varietäten isolierte Gruppen, die anderen wechselwirkende Gruppen sind. Bei der Ausführung der polarographischen Analyse wurden Lactongruppen $=COOCO-$,
35 Chinongruppen $O=C_6H_4=O$ und Hydroperoxidgruppen $=COOOH$ identifiziert. Der Gesamtanteil sauerstoffhaltiger Oberflächengruppen wurde aus der Reaktion

von metallischem Kalium bestimmt, wie in der GB-P-1154633 zitiert, und betrug 10 bis 20% der Probenoberfläche.

Die Materialoberfläche weist somit ein breites Spektrum sowohl von funktionellen, überwiegend sauerstoffhaltigen Gruppen als auch von Kohlenstoffstrukturen auf, an welche diese Gruppen direkt gebunden sind und die in beträchtlichem Umfang die chemischen Eigenschaften und die Reaktivität der Oberfläche beeinflussen. Dies eröffnet größere Möglichkeiten für die Ausführung verschiedener chemischer Reaktionen an der Oberfläche des anspruchsgemäßen diamanthaltigen Materials, als sie aus der Beschreibung der Oberflächeneigenschaften der bekannten Materialien hervorgehen.

Somit weist das erfindungsgemäße diamanthaltige Material die folgenden Vorteile im Vergleich zu dem Material der GB-P-1154633 auf, welches das am engsten verwandte bekannte Material darstellt, wobei die Vorteile seine besonders effektive Verwendung bei der Herstellung von Verbundstoffen ermöglichen:

1. Poröse Struktur der Diamantteilchenaggregate, wobei das Porenvolumen 0,6 bis 1,0 cm³/g und der Porendurchmesser 7,5 bis 12,5 nm betragen, was im Vergleich zu dem bekannten Material die Verwendung einer geringeren Masse des anspruchsgemäßen Materials bei gleichem Volumenanteil des diamanthaltigen Materials gestattet.

2. Das Vorhandensein der amorphen Phase von bis zu 30 Masse-%, das die Verdichtungsbedingungen von Verbundstoffen erleichtert.

3. Das Vorhandensein eines breiten Spektrums funktioneller Derivate an der Oberfläche, mit dem Ergebnis, daß das anspruchsgemäße Material ohne vorherige Modifikation der Oberfläche für eine große Auswahl von Verbundstoff-Zusammensetzungen verwendet werden kann.

Zu beachten ist, daß die neuen Eigenschaften der Substanz durch ihr Herstellungsverfahren bedingt sind. Im Unterschied zu dem am engsten verwandten Stand der Technik, wobei das diamanthaltige Material durch Stoßbeanspruchung von Graphit gewonnen wird, erhält man das erfindungsgemäße Material bei der Detonationszersetzung von Explosivstoffen, das heißt, das Material ist nicht das Produkt der Umkristallisation einer allotropen Kohlenstoffform in eine andere, sondern das Produkt einer Kohlenstoffverdichtung über Plasma (Gas) und wahrscheinlich Flüssigkeit zu einem Feststoff mit spezifischer Kristallstruktur, spezifischer Zusammensetzung und spezifischen Eigenschaften.

Ferner wird das erfindungsgemäße diamanthaltige Material durch Detonation eines kohlenstoffhaltigen Sprengstoffs mit negativer Sauerstoffbilanz in einer Sprengkammer gewonnen, wobei die folgenden notwendigen Bedingungen eingehalten werden:

- 5 (a) die Kammertemperatur beträgt 303 bis 363 K,
 (b) der Sauerstoffgehalt in der Kammer beträgt 0,1 bis 6,0 Vol.-%,
 (c) das Vorhandensein von suspendierten ultradispersen Teilchen mit einer Konzentration von 0,01 bis 0,15 kg/m³ in der Kammer.

Diese Bedingungen gewährleisten:

- 10 (a) die Bildung einer kubischen Diamantphase mit einer Größe der ungestörten Kristallblöcke von 1 bis 10 nm,
 (b) die Verdichtung eines bestimmten Kohlenstoffanteils in Form einer diamantähnlichen, röntgenamorphen Phase,
 (c) die Bildung einer geordneten Überstruktur der Diamantphase, der
15 diamantähnlichen Phase und anderer, stark disperser Kohlenstoffphasen, einschließlich der reaktiven, peripheren Formationen,
 (d) die Einlagerung eines bestimmten Anteils nicht kohlenstoffhaltiger (anorganischer) Beimengungen in das verdichtete, diamanthaltige Kohlenstoffmaterial im Synthesestadium.

- 20 Die Gegenwart von Sauerstoff in einem Anteil von 0,1 bis 6,0 Vol.-% in der Atmosphäre der Sprengkammer sorgt für eine komplexe makrokinetische Bilanz zwischen den Prozessen der Oberflächen- und Volumenoxidation von Kohlenstoff. Dies bildet wiederum im Synthesestadium die Basis für die spezifische poröse Struktur des anspruchsgemäßen diamanthaltigen Materials.
25 Bekannt ist, daß die Vergasungsgeschwindigkeit in aktiven Medien durch die umgekehrte Diffusion der Reaktionsprodukte eingeschränkt wird. Bei der oben aufgeführten Gruppe von Synthesebedingungen ermöglicht es der obenerwähnte Sauerstoffgehalt in Verbindung mit einer bestimmten Konzentration der verdichteten Kohlenstoffphase, die Oberfläche des Kohlenstoffs in
30 beträchtlichem Maße zu blockieren. Dies begünstigt die Erhaltung des Kohlenstoffs unter der Bedingung, daß die Sauerstoffkonzentration nicht größer ist als 6 Vol.-%. Gleichzeitig ist infolge des katalytischen Einflusses der obenerwähnten, nicht kohlenstoffhaltigen Zusätze die Entwicklung topochemischer Oxidationsreaktionen von nicht diamantartigem
35 Kohlenstoff in den reflektierten Stoßwellen möglich, was zur Zerstörung der ursprünglich geordneten Kohlenstoffstrukturen, zur teilweisen

Graphitbildung und Amorphisierung von Diamantteilchen und zur Entwicklung von Stör- oder Fehlstellen in den Diamant-Makrokristalliten führt.

In der Suspension ultradisperser Kohlenstoffteilchen in der Syntheseatmosphäre dienen die Kohlenstoffteilchen als Kristallisationskeime oder -zentren der Diamantteilchen und streuen die Explosionsenergie, da bei ihrer Abwesenheit die Ausbeute an den verdichteten Explosionsprodukten in der sauerstoffhaltigen Atmosphäre abnimmt. Wegen der Instabilität der Suspension können trotz des ultradispersen Zustands von Kohlenstoff keine höheren Konzentrationen als $0,15 \text{ kg/m}^3$ erreicht werden.

Nachstehend sind Beispiele angegeben, die den Einfluß der Synthesebedingungen auf die Eigenschaften des gewonnenen diamanthaltigen Materials veranschaulichen.

BEISPIEL 1

In der Mitte einer Sprengkammer mit einem Volumen von 2 m^3 , die normalerweise bei Explosionstechnologien verwendet wird, wird eine Ladung eines Explosivstoffes, wie zum Beispiel Trotyl/Hexogen (RDX) 60/40 mit einer Masse von $0,5 \text{ kg}$, ausgestattet mit einem elektrischen Zünder, in einer Atmosphäre, die 4 Vol.-% Sauerstoff (der Rest ist Stickstoff) und $0,1 \text{ kg/m}^3$ ultradisperse Kohlenstoffteilchen enthält, bei einer Atmosphärentemperatur von 303 K angebracht. Die Kammer wird geschlossen und die Ladung gezündet. Nach einer Wartezeit von zehn Minuten wird die Kammer geöffnet, und das Pulver wird von den Kammerwänden entfernt. Dann wird das Pulver durch ein Sieb mit einer Maschenweite von $160 \mu\text{m}$ gegeben, in einen Glasbehälter eingebracht und mit 200 ml 36%-iger Salzsäure zum Sieden gebracht, um metallische Verunreinigungen aufzulösen. Zum Entfernen oxidiert und nicht diamantartiger Kohlenstoffformen wird das Produkt außerdem zwei Stunden bei einer Temperatur von 523 K mit einem Gemisch aus konzentrierter Salpeter- und Schwefelsäure behandelt. Dann werden die Säuren mit destilliertem Wasser aus dem Produkt ausgewaschen, bis der pH-Wert des wäßrigen Extrakts gleich 7 ist, und vier Stunden bei einer Temperatur von 423 K an der Luft getrocknet. Bei der Untersuchung des Pulvers erhält man die folgenden Daten:

ein dunkelgraues Pulver hat eine pyknometrische Dichte von $3,1 \text{ g/cm}^3$, und die spezifische Oberfläche beträgt $285 \text{ m}^2/\text{g}$. Der mittlere Teilchendurchmesser der Probe, berechnet auf der Grundlage der obigen Daten, beträgt $6,6 \text{ nm}$.

Nach den Daten der Röntgenanalyse besteht das Produkt aus zwei Phasen: einer kubischen Kohlenstoffphase (Diamant) (75%) und einer amorphen Phase (25%).

Der mittels Cobalt-Strahlung aus dem Reflexionsprofil (220) bestimmte
5 kubische Gitterparameter beträgt 0,3563 nm.

Untersuchungen zur Elementzusammensetzung lieferten die folgenden Ergebnisse: der Kohlenstoffgehalt (C) beträgt 88,5%, der Stickstoffgehalt (N) beträgt 2,2%, der Wasserstoffgehalt (H) beträgt 1,1%, der Sauerstoffgehalt (O) beträgt 8,2%. Die Ausbeute (Y) des Endprodukts enthält
10 3,5% des Explosivstoffs, und der Diamantgehalt in den verdichteten Explosionsprodukten (C) beträgt 55,4%. Der Aschegehalt (Z) beträgt 2,1%, das spezifische Porenvolumen (V_{pore}) beträgt $0,7 \text{ cm}^3/\text{g}$, der mittlere Porendurchmesser (d_{pore}) beträgt 8,4 nm.

Die Zusammensetzung der sauerstoffhaltigen funktionellen
15 Oberflächengruppen wird polarographisch bestimmt. Chinon-, Lacton-, Carbonyl-, Carboxyl- und Wasserstoffperoxidgruppen werden durch den Wert des Reduktionspotentials identifiziert. Nitril- und Methylgruppen werden durch die Zusammensetzung der beim Erhitzen entwickelten Gase identifiziert. Hydroxylgruppen werden aus den Daten der IR-Spektroskopie
20 bestimmt.

Andere Beispiele für die Durchführung des Prozesses mit den anspruchsgemäßen Bereichen der Verfahrensparameter sind in Tabelle 1 aufgeführt (Hydroxyl-, Lacton-, Carbonyl-, Carboxyl-, Hydroperoxid-, Nitril-, Methylgruppen und Oberflächen-Kohlenstoffatome mit nicht
25 kompensierten Bindungen sind in allen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Proben festgestellt worden).

Für einen graphischen Vergleich mit den Eigenschaften der erhaltenen Produkte enthält die Tabelle außerdem Vergleichsbeispiele, bei denen die Verfahrensbedingungen von den anspruchsgemäßen abweichen.

TABELLE 1

Beispiel Nr.	Explosivstoff	Kammer t. K	Sauerstoffgehalt, Vol.-% (Rest: inertes Gas)	Konzentration suspendierter Teilchen C, kg/m ³	Eigenschaften des gewonnenen Produkts
1	2	3	4	5	6
1	Trotyl/RDX 60/40	303	4,0	0,1	(C)=88,55% (H)=1,1% (N)=2,2% (O)=8,2% (Z)=2,1% (B)=3,5% (C)=55,4% a=0,3563 nm CRS=6,6 nm S=285 m ² /g V _{pore} =0,7 cm ³ /g d _{pore} =8,4 nm 25% amorphe Phase und 75% Diamantphase
2	Trotyl/RDX 60/40 (Vergleichsbeispiel ohne Sauerstoff)	303	0,0	0,1	(C)=88,5% (H)=1,0% (N)=3,4% (O)=6,2% (Z)=0,9% (B)=5,1% (C)=45,3% a=0,3567 nm CSR=6,0 nm S=240 m ² /g V _{pore} =0,85 cm ³ /g d _{pore} =7,8 nm 5% amorphe Phase und 95% Diamantphase
3	Trotyl/RDX 60/40	304	0,2	0,15	(C)=86,0% (H)=0,8% (N)=3,5% (O)=5,8% (Z)=3,5% (B)=5,0% (C)=53,4% a=0,3564 nm CSR=6,0 nm S=242 m ² /g V _{pore} =0,92 cm ³ /g d _{pore} =8,9 nm 12% amorphe Phase und 88% Diamantphase

4	Trotyl/RDX 60/40 (Vergleichs- beispiel mit Sauerstoff- überschuß)	305	6,2	0,5	keine Diamantphase in den Produkten —
5	Trotyl/RDX 60/40	303	0,1	0,15	(C)=85,2% (H)=1,1% (N)=5,7% (O)=5,7% (Z)=2,1% (B)=5,0% (C)=49,2% a=0,3564 nm CSR= 4,6 nm S=307 m ² /g V _{pore} =0,87 cm ³ /g d _{pore} =11,5 nm 18% amorphe Phase und 82% Diamantphase
6	Trotyl/RDX 60/40 (Vergleichs- beispiel mit Sauerstoff- überschuß)	303	10,1	0,15	keine Kohlenstoffphase in den Produkten
7	Trotyl/RDX 60/40	333	0,1	0,1	(C)=88,6% (H)=0,8% (N)=2,1% (O)=5,4% (Z)=3,1% (B)=5,1% (C)=50,3% a=0,3564 nm CSR=4,8 nm S=315 m ² /g V _{pore} =0,99 cm ³ /g d _{pore} =11,2 nm 25% amorphe Phase und 75% Diamantphase

8	Trotyl/RDX 60/40	335	1.0	1.14	(C)=89,0% (H)=0,9% (N)=1,5% (O)=3,8% (Z)=4,8% (B)=4,9% (C)=52,7% a=0,3562 nm CSR=3,8 nm S=378 m ² /g V _{pore} =0,65 cm ³ /g d _{pore} =12,3 nm 22% amorphe Phase und 78% Diamantphase
9	Trotyl/RDX 60/40	332	5,8	0,12	(C)=87,5% (H)=1,2% (N)=2,5% (O)=6,5% (Z)=2,3% (B)=0,5% (C)=9,1% a= 0,3565 nm CSR=4,1 nm S=329 m ² /g V _{pore} =0,76 cm ³ /g d _{pore} =8,7 nm 29% amorphe Phase und 71% Diamantphase
10	Trotyl/RDX 60/40 (Vergleichs- beispiel mit Sauerstoff- überschuß)	338	6,2	0,1	kein Diamant in den Produkten
11	Trotyl/RDX 60/40	363	0,1	0,1	(C)=87,1% (H)=0,8% (N)=2,9% (O)=8,0% (Z)=1,2% (B)=5,1% (C)=53,6% a=0,3564 nm CSR=2,8 nm S=420 m ² /g V _{pore} =0,09 cm ³ /g d _{pore} =11,6 nm 30% amorphe Phase und 70% Diamantphase

12	Trotyl/RDX 60/40	361	1.0	0.15	(C)=88,1% (H)=0,9% (N)=2,9% (O)=5,6% (Z)=1,9% (B)=4,8% (C)=58,4% a=3562 nm CSR=2,9 nm S=415 m ² /g V _{pore} =0,83 cm ³ /g d _{pore} =12,4 nm 25% amorphe Phase und 75% Diamantphase
13	Trotyl/RDX 60/40	362	3.0	0.15	(C)=88,1% (H)=1,1% (N)=1,8% (O)=7,4% (Z)=1,6% (B)=3,9% (C)=38,6% a=0,3563 nm CSR=3,0 nm S=398 m ² /g V _{pore} =0,64 cm ³ /g d _{pore} =9,8 nm 25% amorphe Phase und 75% Diamantphase
14	Trotyl/RDX 60/40 (Vergleichs- beispiel mit Sauerstoff- überschuß)	363	6.5	0.1	kein Diamant in den Explosions- produkten
15	Trotyl/RDX 60/40	363	6.0	0.05	(C)=87,3% (H)=0,9% (N)=1,5% (O)=10,3% (Z)=2,5% (B)=3,1% (C)=25,1% a=0,3564 nm CSR=3,5 nm S=408 m ² /g V _{pore} =1,0 cm ³ /g d _{pore} =11,2 nm 12% amorphe Phase und 88% Diamantphase

16	Trotyl/RDX 60/40	361	4,5	0,02	(C)=89,7% (H)=1,4% (N)=1,8% (O)=7,1% (Z)=2,1% (B)=3,6% (C)=32,1% a=0,3565 nm CSR=4,6 nm S=423 m ² /g V _{pore} =0,98 cm ³ /g d _{pore} =12,4 nm 10% amorphe Phase und 90% Diamantphase
17	Trotyl/RDX 60/40 (Vergleichs- beispiel mit Sauerstoff- mangel)	303	0,006	0,01	(C)=88,9% (Z)=1,4% (N)=3,5% (O)=6,2% (Z)=3,0% (B)=4,5% (C)=43,7% a=0,3568 nm CSR=5,2 nm S=358 m ² /g V _{pore} =1,0 cm ³ /g d _{pore} =11,4 nm 25% amorphe Phase und 75% Diamantphase
18	Trotyl/RDX 60/40	305	2,5	0,005	(C)=90,1% (H)=1,1% (N)=2,1% (O)=6,7% (Z)=2,5% (B)=2,5% (C)=34,6% a=0,3567 nm CSR=3,9 nm S=401 m ² /g V _{pore} =0,95 cm ³ /g d _{pore} =10,5 nm 5% amorphe Phase und 95% Diamantphase

- 5 Als Explosivstoff in dem erfindungsgemäßen Verfahren kann mit dem gleichen Ergebnis bezüglich der Eigenschaften des Endprodukts und unter den gleichen Bedingungen praktisch jeder beliebige kohlenstoffhaltige Explosivstoff mit negativer Sauerstoffbilanz verwendet werden, wie zum

Beispiel Octogen, Trinitrotriaminbenzol, Gemische aus Trotyl/RDX 50/50 und Trotyl/RDX 70/30 und dergleichen.

Das vorliegende diamanthaltige Material wird für die Verwendung als Bestandteil von Verbundstoffen in Form einer Beimengung, welche die
5 Verschleißbeständigkeit von Baugruppen, ihre Zuverlässigkeit und Lebensdauer beträchtlich verbessert, sowie als Material für die Gas-Flüssig-Chromatographie vorgeschlagen.

So ermöglicht zum Beispiel das Einbringen des anspruchsgemäßen Materials in Schmieröl I-40A in einem Masseanteil von 0,1% die Verringerung
10 des Reibungskoeffizienten in Gleitlagern um einen Faktor von 1,5...1,8, eine Verringerung der Verschleißgeschwindigkeit in Reibungspaaren um einen Faktor von 6 bis 10, gestattet eine Erhöhung der Grenzbelastungen einer Reibungsbaugruppe um einen Faktor von 1,5 bis 7,0 und eine Verminderung der Volumentemperatur in der Reibungszone gegenüber den Schmierölen, die keine
15 derartige Beimengung enthalten.

Durch Einbringen des erfindungsgemäßen Materials in einen universell einsetzbaren Chrom-Elektrolyten mit einer Konzentration von 8 bis 15 g/l und Ausführen des Verchromens bei einer Badtemperatur von 323 bis 328 K und einer Stromdichte von 40 bis 60 A/dm² erhält man einen Chromüberzug auf
20 einem Werkzeug zur Materialbearbeitung, der die folgende Leistungsfähigkeit aufweist:

TABELLE 2

	Werkzeug	Erhöhung der Haltbarkeit um den Faktor (im Vergleich zu Werkzeugen und Maschinenteilen ohne einen auf dem erfindungsgemäßen Material basierenden Überzug)
	Ziehdüsen zum Kaltziehen von Metallen	2 bis 5
5	Preßwerkzeug für die Pulvermetallurgie	10
	Ziehwerkzeug	1,5 bis 4,0
	Zahnbohrer	8 bis 12
10	Schneidwerkzeuge für glasfaserverstärkten Kunststoff	3 bis 10
15	Wellen, Zahnräder für Maschinen und Mechanismen	2 bis 3

Die jeweilige Erhöhung der Haltbarkeitswerte eines Werkzeugs ist von den Eigenschaften des bearbeiteten Materials und den Verarbeitungsbedingungen abhängig.

Das erfindungsgemäße Material kann auch in der Chromatographie eingesetzt werden.

Das Herstellungsverfahren von ultradispersen Diamanten wird im großtechnischen Maßstab ausgeführt.

PATENTANSPRÜCHE

1. Synthetischen Diamant enthaltendes Material, das aus Aggregaten von Teilchen von runder oder unregelmäßiger Form besteht, wobei der mittlere
5 Durchmesser der Teilchen $0,1 \mu\text{m}$ nicht übersteigt, und wobei ein Teil der Materialoberfläche funktionelle Gruppen mit Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthält.

dadurch gekennzeichnet, daß das Material eine kubische Diamantphase und eine röntgenamorphe Phase enthält, die einer extrem fehlgeordneten und
10 fehlstellengesättigten kubischen Diamantstruktur entspricht und insbesondere einen Bereich von Röntgenstrahlenablenkungen aufweist, die einem Wert von $d = 0,127 \text{ nm}$ entsprechen, wobei die beiden Phasen in den folgenden Gewichtsanteilen vorhanden sind:

röntgenamorphe Phase 10 bis 30%
15 kubische Diamantphase Rest,

das Material die folgende Elementzusammensetzung aufweist:

Kohlenstoff 75 bis 90 Gew.-%
Stickstoff 1,0 bis 4,5 Gew.-%
Wasserstoff 0,6 bis 1,5 Gew.-%
20 Sauerstoff Rest;

wobei das Material einen Kristallgitterparameter von $0,3562 \pm 0,0004 \text{ nm}$ aufweist;

wobei das Material eine poröse Struktur mit einem spezifischen Porenvolumen von $0,6 \text{ bis } 1,0 \text{ cm}^3/\text{g}$ aufweist, wobei der Porendurchmesser im
25 Bereich von $7,5 \text{ bis } 12,5 \text{ nm}$ liegt;

wobei 10 bis 20% der Materialoberfläche von Methylgruppen, Nitrilgruppen und zwei Arten von Hydroxylgruppen, die sich durch verschiedene chemische Verschiebungen unterscheiden, sowie von funktionellen Oxycarboxylgruppen der allgemeinen Formel $\text{O}=\text{R}$ gebildet
30 werden, wobei R gleich $=\text{COH}$, $=\text{COOH}$, $=\text{CO}$, $=\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$ ist oder irgendwelche Kombinationen daraus darstellt; und

wobei 1 bis 2% der Materialoberfläche von Kohlenstoffatomen mit freien Bindungen besetzt sind.

2. Verfahren zur Herstellung eines Materials nach Anspruch 1 durch
35 Detonation eines kohlenstoffhaltigen Explosivstoffs mit negativer

Sauerstoffbilanz in einem geschlossenen Raum, dadurch gekennzeichnet, daß ein Explosivstoff oder ein Gemisch aus Explosivstoffen in einer gegenüber Kohlenstoff inerten Gasatmosphäre zur Detonation gebracht wird, die 0,1 bis 6,0 Vol.-% Sauerstoff bei einer Temperatur von 303 bis 363 K in Gegenwart
5 einer ultradispersen Kohlenstoffphase mit einer Konzentration von 0,01 bis 0,15 kg/m³ enthält.

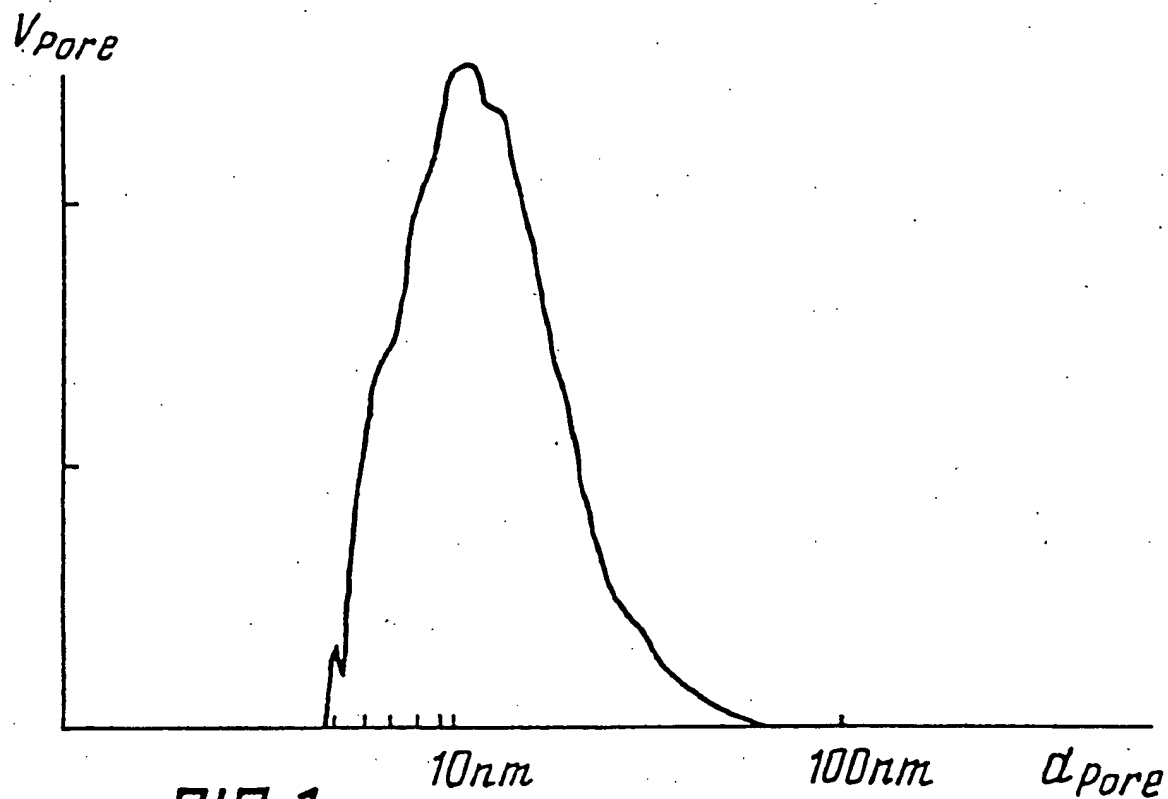


FIG. 1

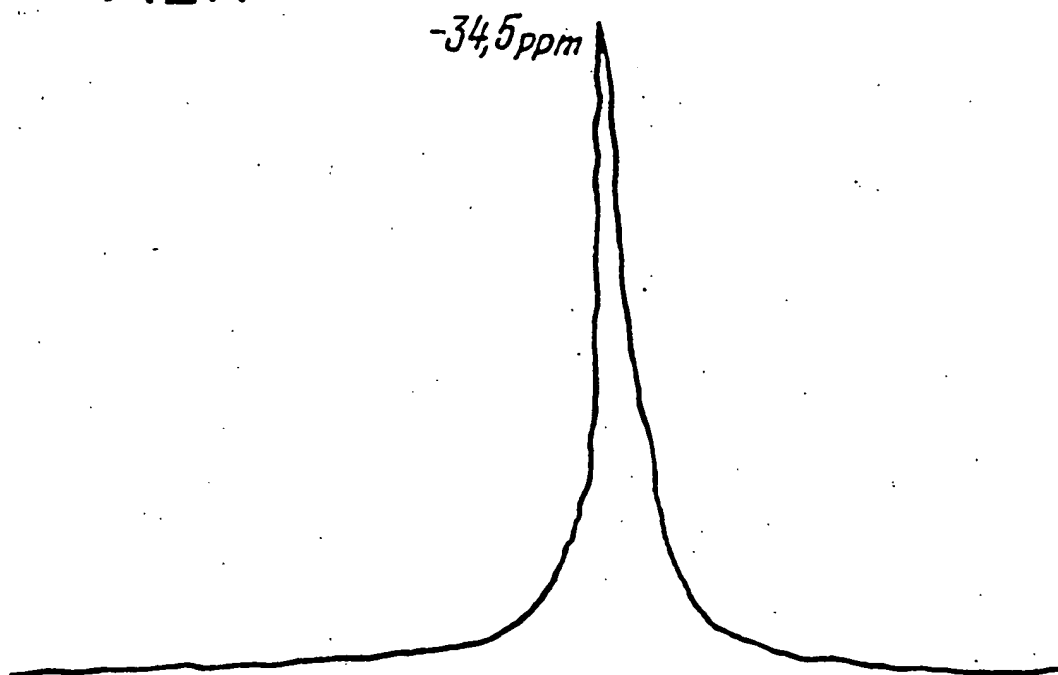


FIG. 3

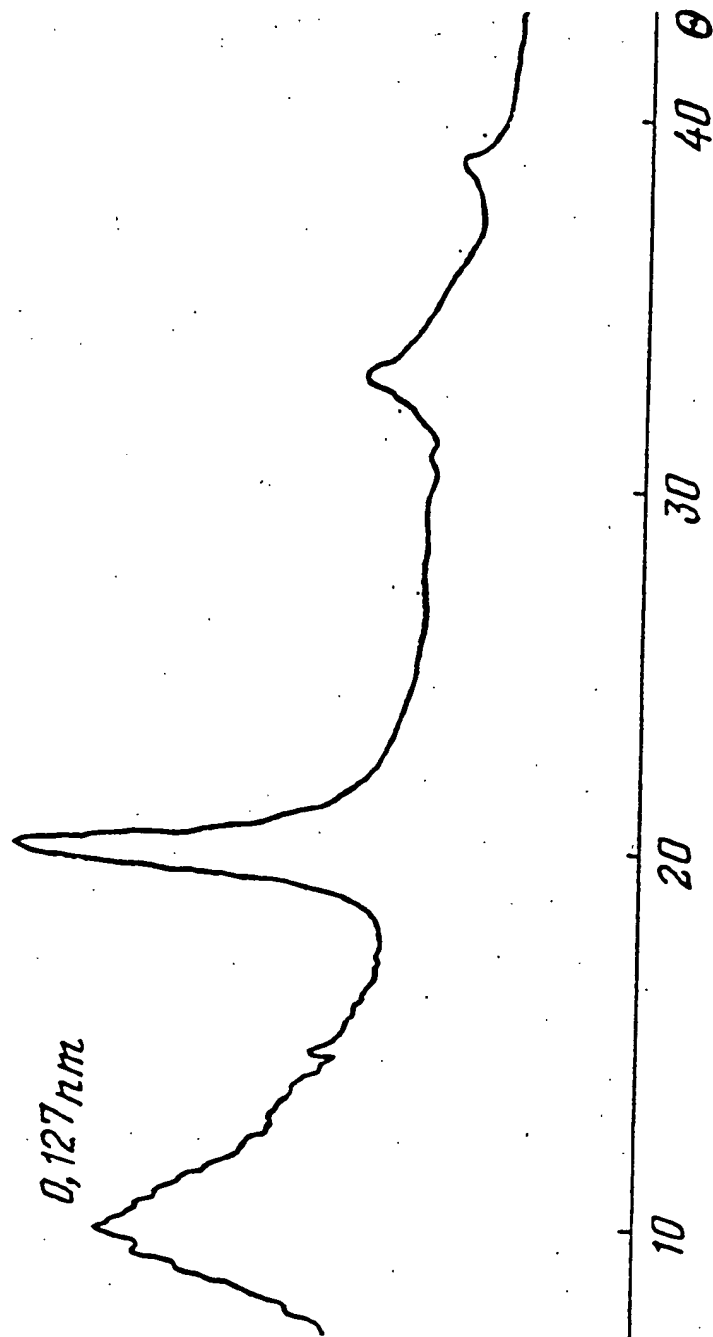


FIG. 2

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

25

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINE(S) OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.